Antimon und Chlor.

Göbel's Bestätigung der Zweckmäßigkeit von Brandes Methode zur Darstellung des Spießglanzchlorides.

Herr Dr. Göbel in Jena hat die von mir im Repert. XI. S. 289 u. f. w. mitgetheilte Methode zur Darstellung des Spießglanzchlorides (Antimonbutter, Liquor stibii muriat.) zweckmäßig gefunden, und dazu 1 Verhältniß = 55,5 Schwefelantimon mit 2 V. Salzsäure = (2 + 82,5) mit dem sechsten Theile Salpetersäure vermischt, angewandt. Diese Mischung eine Tage stehen gelassen, und dann die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Schwefel abgesondert und in einer Retorte der Destillation unterworfen. (s. ferner Brandes Archiv II. 218).

Antimon und Schwefel.

Kermes und Goldschwefel.

Kermes u. Goldschwefel.

In den letzten Jahren hat die genauere Kenntniß dieser beiden wichtigen Stibiumpräparate sehr große Fortschritte gemacht, und der Zusammenhang, in welche die Erweiterungen dieser Kenntnisse im verflossenen Jahre zu denen der früheren stehen, nöthigen mich, auch diese kurz zu berühren, um eine klare Uebersicht zu gewinnen. Beide Präparate haben so vieles Gemeinsame, daß ich hier nicht gut jedes einzelne für sich behandeln mochte, um Wie-

der-

derholungen zu vermeiden, und den Bericht dadurch abzukürzen. So gut die Sonderung geſchehen konnte, iſt ſie indeß ausgeführt.

Frühere Anſichten über den Kermes.

Nach früheren Anſichten ſah man den Kermes als hydrothionſaures Antimonoxidul an, und erklärte die Erſcheinung des Waſſers, welches ſich beim Erhitzen deſſelben zeigt, aus dem Sauerſtoff des Antimonoxiduls und den Waſſerſtoff der Hydrothionſäure herrührend. Döbereiner ſagt aber in ſeinen Beiträgen zur chemiſchen Proportionslehre (Jena 1816), daß 60 Gran Kermes (dargeſtellt durch Fällen des Spießglanzweinſteins mit hydrothionſaurem Gaſe) 4,25 Gran Waſſer und 55,75 Gran ſchwarzes Schwefelſpießglanz gegeben hätten, ohne eine elaſtiſche Subſtanz zu entwickeln. Dieſes giebt folglich

Döbereiners Verſuche und Anſichten.

$$4{,}25 \text{ Waſſer} = \begin{cases} 0{,}50 \text{ H} \\ 3{,}75 \text{ O} \end{cases}$$

$$55{,}75 \text{ Schwefelantimon} = \begin{cases} 15{,}00 \text{ S} \\ 40{,}75 \text{ Sb.} \end{cases}$$

Durch Verſuche iſt es indeſſen ſchwer zu beſtimmen, ob der Kermes aus 1 V. Schwefelantimon + $1\frac{1}{2}$ V. Waſſer oder aus 1 V. hydrothioniger Säure + 1 V. Antimonſuboxid beſtehe. Indeſſen iſt Döbereiner geneigt, den Kermes als Schwefelantimonhydrat zu betrachten.

Schlechter Kermes.

In mehreren Apotheken giebt es einen Kermes, welcher sich nach Döbereiner verhält wie eine Verbindung von Schwefelantimon und Antimonoxid. Dieser scheint zu entstehen, wenn die Kermeslauge lange mit einer Auflösung von basischen kohlensauren Kali oder Natron bei Einwirkung der atmosphärischen Luft in Berührung ist, wodurch die Bedingungen zu einer partiellen Zersetzung des gebildeten Kermes durch Umwandlung eines Theils Schwefel zu schwefelichter Säure, und eines Theils Antimons in Antimonoxid gegeben sind. Vor diesen Kermes müssen sich die Aerzte hüten. Er zerfällt in hohen Temperaturen nicht in Schwefelantimon und Wasser, sondern in eine braune Masse = Schwefelantimon und Antimonoxid.

Kastners Ansichten über den Kermes.

Herr Hofrath Kastner hält den Kermes für eine eigenthümliche Stibiumsäure. (Repertor. f. d. Pharm. XI. 339).

Vogels Versuche, die ältere Ansicht des Kermes zu behaupten.

Der Ansicht, den Kermes als ein Schwefelstibiumhydrat anzusehen, glaubt Herr Hofrath Vogel widersprechen zu müssen, weil es zu auffallend sey, daß schon ein wenig Wasser dem Schwefelantimon so heroische Wirkungen auf den menschlichen Körper ertheilen könne, wie der Kermes besitzt, und abgesehen davon, weil sich beim Erhitzen des Goldschwefels nicht bloß Wasser; sondern auch hydrothionsau-

es Gas entwickele, deſſen Entwickelung ſich nicht mit der Hydrathypotheſe vereinigen laſſe, und daß folglich der Kermes für ein hydrothionſaures Antimonoxidul gehalten werden müſſe.

Zerſetzung des Kermes durch Waſſer.

Vogel fand bei ſeinen Verſuchen ferner, daß auch der reinſte Kermes durch Kochen mit Waſſer ſich zum Theil zerſetze, und an das Waſſer antimonige Säure, verbunden mit Antimonoxidul, abtrete. Die antimonige Säure werde erſt durch das Kochen mit Waſſer gebildet, weil der Kermes das Antimon als Oxidul enthalte. Nach ſechsmal wiederholten Auskochungen verliere der Kermes 13 Prozent an Gewicht. (Schweigg. u. Meineck. Jahrb. f. Chem. u. Phys. IV. 58 u. f. w. Journal de Pharmac. Avril 1822). Auch Buchner fand ebenfalls, daß das kochende Waſſer zerſetzend auf den Kermes wirke und zum Auslaugen deſſelben daher nur lauwarmes Waſſer anzuwenden ſey. (Repert. XIII. 269).

Zum Auslaugen des Kermes darf kein kochendes Waſſer angewandt werden.

Berzelius über Kermes und Goldſchwefel.

In ſeiner wichtigen und klaſſiſchen Abhandlung über die Schwefelverbindungen hat Berzelius in Bezug auf das Schwefelantimon eine ſehr wichtige Reihe von Verſuchen angeſtellt, deren ausführliche Mittheilung ich der Wichtigkeit des Gegenſtandes ganz angemeſſen halte. Die meiſten Schwefelmetalle, welche in Alkalien auflöslich ſind, werden aus dieſer

dieſer Auflöſung unverändert durch Säuren wieder ausgeſchieden, als ob ſie durch die Auflöſung ſelbſt gar nicht verändert worden wären. Ganz abweichend hiervon verhält ſich aber das Schwefelantimon.

Schwefelantimon u. Aetzkali.

Wird Schwefelantimon mit Kalilauge gekocht, ſo löſt ſich nicht alles auf, ſondern es zeigt ſich ein veränderter Stoff im Rückſtande. Dieſer beſteht aus zwei verſchiedenen Verbindungen, aus einer von Antimonoxid mit Kali (antimonigſaures Kali), und einer andern von Antimonoxid mit Schwefelantimon (Crocus antimonii) die beide als gelbes Pulver zurückbleiben, (bei gewöhnlichem Antimon des Handels durch Beimiſchung fremder Schwefelmetalle von Blei u. ſ. w. meiſtens gelbbraun); die entſtandene kaliſche Auflöſung aber enthalt nun eine Verbindung von Antimonoxid mit Kali und Hydrothionkali, welche Schwefelantimon aufgelöſt enthält. Dieſes Schwefelantimon aber wird durch Zuſatz einer Säure aus der Auflöſung gefällt, unter Entweichung des bei Zerſetzung des aufgelöſten Antimonoxides überſchüſſigen Theils von Schwefelwaſſerſtoff. Dieſer ſo erhaltene Niederſchlag iſt in ſeiner Miſchung ſich nicht gleich; die erſte und größeſte Menge deſſelben iſt dunkelbraun, und löſt ſich in Salzſäure unter Entwickelung von hydrothionſaurem Gaſe auf, ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen. Der letztere geringere

Nieder-

Niederſchlag iſt feuerroth, löſt ſich auch unter Entwickelung von Hydrothionſäure in Salzſäure auf; hinterläßt aber dabei Schwefel. Der erſte Niederſchlag iſt Kermes = Sb + S^3, der letztere hingegen iſt eine der antimonigten Säure proportionale Schwefelungsſtufe = Sb + S^4 iſt Goldſchwefel. Es fragt ſich aber, wie dieſe rothe Schwefelungsſtufe Sb + S^4 hier entſteht? wie antimonige Säure gebildet werden kann, ohne daß ſich Waſſerſtoffgas entwickelt, wenn nicht genug Schwefel da iſt, um den Waſſerſtoff zu ſättigen, welcher durch das Aufnehmen des vierten Atoms Sauerſtoff in der antimonigen Säure frei werden ſollte? — In dem unauflöslichen Crocus, welcher ſich bei der Behandlung des Schwefelantimons mit Kalilauge bildet, iſt weder freies Antimon noch eine niedrigere Schwefelungsſtufe des Antimons enthalten. Man kann alſo aus dieſem den Schwefelantheil, welcher Sb + S^3 zu Sb + S^4 macht, nicht ableiten. Es muß hierbei eine andere Urſache wirken, die in der Auflöſung die Bildung von Sb S^4 möglich macht. Dieſe Urſache werden wir in den folgenden Verſuchen finden, und daraus ſehen, daß die atmoſphäriſche Luft hieran den bedingenden Antheil hat. Eine Verbindung von Antimonoxid und Kali (antimonſaures Kali) der Einwirkung der Luft ausgeſetzt, verändert deren Volum

gar nicht. Wenn man aber Schwefelantimon mit Waſſer in eine atmoſphäriſche Luft enthaltende Glocke über Queckſilber ſperrt und nun kauſtiſches Kali in Stückchen hinzuſetzt: ſo iſt der Erfolg ganz anders. Es findet nach und nach eine vollkommene Auflöſung ſtatt, ohne daß ſich Schwefelantimon abſetzt, und nach 24 Stunden hat die Flüſſigkeit mehrmal ihr Volum an Sauerſtoff abſorbirt, und auf der Oberfläche der Flüſſigkeit zeigen ſich Kriſtalle von antimonſauren Kali. Es iſt alſo Antimon oxidirt worden, und der Schwefel deſſelben hat ſich nicht ausgeſchieden; ſondern mit den in der Auflöſung befindlichen Stoffen verbunden zu $Sb + S^4$.

Anders wieder verhält es ſich, wenn die Auflöſung, welche der Luftwirkung ausgeſetzt wird, mit Schwefelantimon geſättigt iſt; es ſchlägt ſich dann bei der Oxidation an der Luft das Schwefelantimon (als Kermes) als $Sb + S^3$ nieder, und der Schwefel, welcher durch die Oxidation des Waſſerſtoffs, oder des Kaliums frei wird, verbindet ſich mit dem noch unzerſetzten Hydrothionkali und ſchlägt dabei noch mehr Schwefelantimon (als Kermes) nieder, indem ſich $K\,S^{10}$ (Schwefelkalium mit 10 Anth. Schwefel) bildet, worin die Schwefelmetalle unlöslich ſind. Dieſe Erſcheinungen gehen, beſonders wenn die Flüſſigkeit warm und ihre Oberfläche ausgedehnt iſt, ſehr

sehr schnell an der Luft vor sich, und alle beide, die Auflösung mit Kaliüberschuß sowohl, als die mit Schwefelantimon gesättigte Auflösung, obgleich in ihrem Verlauf ungleich, haben eine höhere Schwefelungsstufe des Antimons zu Folge, wenn die Verbindung mit einer Säure gefällt wird; denn im ersteren wird die antimonige Säure von Schwefelwasserstoffgas zu Sb S^4 reduzirt, und im letzteren das Oxid von einem Schwefelwasserstoff hergestellt, welcher mehr Schwefel enthält wie das Gas, und dieser Schwefel wird auf Sb S^3 so weit vertheilt, als er zur Bildung von Sb S^4 hinreicht.

Schwefelantimon u. Hydrothionkali (Auflösung von Schwefelkalium und Wasser) u. Verhalten und Zersetzung dieser Verbindung durch Wasser.

Versucht man auf trocknem Wege bereitetes Schwefelantimon in Hydrothionkali aufzulösen: so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas durch die Bildung von antimoniger Säure (s. o.) Diese Auflösung kann man aber nie gesättigt erhalten, durch Verdünnung wird sie getrübt, durch Kochen löst sie mehr auf, als wie sie nachher beim Abkühlen zurückhalten kann, und sie läßt sich nicht filtriren, ohne zersetzt zu werden (s. o. v. Lufteinwirk.). Verdünntes Hydrothionkali löst außerdem weniger auf als konzentrirtes, welches gewöhnlich sogleich nach dem Ausgießen zu einer dunkelbraunen Gallerte gesteht. Es geht aus allem diesen hervor, daß die Verbindung von Schwefelkalium und Schwefelantimon vom

Wasser

Waſſer zerlegt werde, ganz ſo wie die Auflöſungen des Antimonoxides in Säuren durch Waſſer zerſetzt werden. Sb + S^3 ſchlägt ſich nieder, und Sb S^4 bleibt als Goldſchwefel aufgelöſt. Es zeigt dieſes Verhalten des Schwefelantimons gegen Hydrothionkali deutlich, daß eine konzentrirte Löſung oder vielmehr eine vollkommene Sättigung zwiſchen beiden auf naſſem Wege nicht ſtatt finde; ſondern dieſe nur in trockner Form, wie durch Schmelzen von Schwefelantimon mit Kali oder kohlenſaurem Kalk ſich bilden könne. Kömmt eine ſolche Verbindung aber mit Waſſer in Berührung, ſo wird ſie ebenfalls zerlegt, indem ſich Schwefelantimon (als Kermes) daraus abſcheidet. Berückſichtigt man dieſes: ſo wird man ſich eine richtigere Vorſtellung über die Kermesbildung machen können, worauf wir gleich zurückkommen werden.

Schwefelantimon u. kohlenſaures Blei.

Wird Schwefelantimon mit einem Ueberſchuß von baſ. kohlenſaurem Kali in einer Retorte geſchmolzen, ſo vergehen 100 Antimon, 17,5 Kohlenſäure. Wird dieſe Maſſe in kochendem Waſſer aufgelöſt: ſo bleibt ein ſchöner gelber Crocus antimonii zurück. Es läßt ſich das Maximum Schwefelantimons, welches auf dieſem Wege vom baſiſchen kohlenſauren Kali aufgenommen wird, nicht gut beſtimmen, denn als Berzelius 1 Th. des letzteren mit 16 Th. Schwefelanti-

felantimon zuſammenſchmolz, in der Erwartung, jetzt zwei Schichten nach dem Erkalten der Maſſe zu erhalten, von denen die eine das Doppelſulphurid aufgelöſt halten, und die andere unverbundenes Schwefelantimon ſeyn ſollte: ſo wurde eine homogene, ſtahlgraue, metalliſch glänzende Maſſe erhalten, welche keine Spur von Kriſtalliſation zeigte, in Waſſer unlöslich war, und gepülvert ein dunkelbraunes Pulver gab.

Wurde 1 Th. baſ. kohlenſaures Kali mit 2⅔ Th. Schwefelantimon geſchmolzen, ſo entſtand eine leichtflüſſige rothbraune Maſſe, welche im Glühen an der Luft rauchte, antimonige Säure abſetzte, und zu einer leberbraunen Maſſe geſtand, welche den Namen Hepar antimonii erhalten hat, und wahrſcheinlich die geſättigte Verbindung zwiſchen Schwefelantimon und Schwefelkalium $KS^2 + 2Sb\,S^3$ iſt, mit welcher Schwefelantimon in allen Verhältniſſen zuſammen geſchmolzen werden kann.

Wenn man das baſiſche kohlenſaure Kali mit einer noch geringeren Menge Schwefelantimon ſchmelzt, ſo erhält man eine ähnliche Maſſe wie die vorige, die aber ſchwerer ſchmelzbar iſt, und auf dem Boden liegt reduzirtes Antimon, welches von Bildung antimoniger Säure herrührt, wobei dem reduzirten Kalium der entſprechende Schwefel fehlt, oder die

Ver-

Verbindung von Antimonoxid mit Kali, die ſich bei der erſten Einwirkung bildet, wird im Schmelzen in antimonigſaures Kali verwandelt, während daß 1/4 des Antimons ſich in metalliſcher Form abſcheidet.

Antimonoxide und Hydrothionkali.

Auch die Oxide des Antimons verhalten ſich zu Hydrothionkali anders als andere Oxide. Wird Antimonoxidul mit Hydrothionkali übergoſſen, ſo verwandelt es ſich nach der ungleichen Menge des letzteren zu Schwefelantimon oder zu Crocus. Wenn aber antimonige Säure mit Hydrothionkali behandelt wird, ſo wird ſie unter Entwickelung von Schwefelwaſſerſtoff aufgelöſt, und die Flüſſigkeit enthält antimonigſaures und Hydrothionkali. Säuren ſchlagen aus derſelben rothes Schwefelantimon (Goldſchwefel) nieder. Man kann hierdurch auf naſſem Wege leicht antimonige Säure von Antimonoxid unterſcheiden.

Kermesbildung.

Wenn man alle dieſe Erfahrungen berückſichtigt und auf den Kermes anwendet; ſo ergiebt ſich daraus, daß das Schwefelkalium ſich nur in trockner Form mit Schwefelantimon ſättigen kann (ſ. o.) und das Waſſer das Schwefelantimon daraus niederſchlägt. Je konzentrirter aber die Auflöſung des Schwefelkaliums iſt, um ſo mehr kann ſie Schwefelantimon aufgelöſt erhalten; wird ſie mit Waſſer verdünnt: ſo wird letzteres als Kermes niedergeſchlagen. Iſt die konzentrirte Auflöſung des Hydrothionkali

kochend

kochend heiß; ſo hält ſich das Schwefelantimon in derſelben und fällt erſt beim Erkalten nieder. Die kalte und filtrirte Auflöſung vom Schwefelkalium kann man mit dem ungelöſten Crocus kochen, und dadurch nach und nach die ganze Menge des im Crocus enthaltenen Schwefelantimons ausziehen. Nach Abſcheidung des Kermes können Säuren aus dieſer Flüſſigkeit keinen Kermes mehr niederſchlagen, weil ſie antimonige Säure enthält und in Berührung mit der Luft verändert wird (ſ. o.). Säuren ſchlagen daher nur Sb S^4 nieder, welches wegen ſeiner lebhaften rothen Farbe Goldſchwefel genannt worden iſt.

Die einzige vortheilhafte Methode, den Kermes zu bereiten, iſt die freiwillige Niederſchlagung. Behandlung von Antimonoxid mit Hydrothionkali giebt auch denſelben, aber dieſes würde kein vortheilhaftes Verfahren abgeben. 1 Th. baſiſches kohlenſaures Kali und $2\frac{1}{3}$ Schwefelantimon ſcheint das beſte Verhältniß zur Kermesbildung zu ſeyn.

Die beſte Proportion z. Kermesbildung.

Bei der Kermesbildung iſt nun der Verlauf folgender. Das Antimon reduzirt das Kali zu Kalium, welches den Schwefel des Antimons zu K S^2 aufnimmt, ein Atom dieſer Verbindung nimmt 2 At. unzerſetztes Schwefelantimon auf. Das entſtandene Antimonoxid verbindet ſich theils mit Schwefelanti-

Aetiologie des Prozeſſes.

mon,

mon, theils mit Kali, und dieſer letztere Theil wird entweder durch die Luft in offenen Gefäßen, oder durch Abſetzen metalliſchen Antimons in verſchloſſenen zu antimoniger Säure oxidirt. Wenn nun Waſſer auf dieſe Maſſe kommt, ſo wird Schwefelkalium mit einer geringen Portion Schwefelantimon aufgelöſt. Wird das Gemenge aber gekocht; ſo löſt das Schwefelkalium eine größere Menge Schwefelantimon auf, und dieſe wird beim Abkühlen wieder ausgeſchieden. Während dieſer Operation oxidirt die Luft an der Oberfläche der Flüſſigkeit eine Portion Kalium, deſſen Schwefel einen Theil Schwefelkalium auf eine höhere Schwefelungsſtufe verſetzt, und dadurch den Kermes frei macht, weil dieſer darin unlöslich iſt. Wird die Auflöſung nachher filtrirt und mit Säure verſetzt: ſo ſchlägt ſich anfangs daraus $Sb + S^3$, nachher $Sb + S^4$ nieder. (ſ. o.). (Vergl. Schw. u. Mein. Jahrb. IV. p. 58 — 74).

Aus den Verſuchen von Berzelius ergiebt ſich demnach ebenfalls, daß der Kermes wie der Goldſchwefel, beide als Schwefelantimonhydrate zu betrachten ſeyn, die ſich durch ihren verſchiedenen Schwefelgehalt unterſcheiden.

Buchners Erfahrungen über Kermes.

Auch Herrn Hofrath Büchner verdanken wir eine ſehr wichtige Abhandlung über dieſe beiden Stibiumpräparate (Repert. B. XIII.), und ich will hier

hier kürzlich die Schlüſſe mittheilen, welche dieſer Gelehrte aus ſeinen Verſuchen gezogen hat. Er iſt ebenfalls der Meinung, daß dieſe Präparate Schwefelantimon und kein hydrothionſaures Antimon enthalten. Er ſagt: Wird Schwefelantimon mit einer alkaliſchen Lauge gekocht, oder Hepar antimonii (aus 2 Schwefelantimon und 1 kohlenſ. Natron) in kochendem Waſſer gelöſt: ſo wird 1 Anth. Waſſer zerſetzt durch Bildung von 1 Anth. Antimonoxidul und 1 Anth. Hydrothionſäure. Beim Erkalten verbindet ſich das Antimonoxidul mit 2 Atomen Schwefelantimon und 1 At. Waſſer, und fällt als Kermes nieder. In der alkaliſchen Flüſſigkeit bleibt Schwefelantimon durch Hydrothionſäure gelöſt, welche durch Zuſatz einer ſtärkeren Säure ausgetrieben, das Schwefelantimon als Sulphur aurat fallen läßt. Die Oxidation eines Antheils Antimon bei der Kermesbildung geſchieht nicht durch den Sauerſtoff der Luft, denn der Kermes gerinnt auch in einem luftdicht verſchloſſenen Gefäße beim Erkalten der kochenden Auflöſung von Hepar antimonii, man muß alſo hier eine Waſſerzerſetzung annehmen, wodurch das Antimon oxidirt wird. Der Kermes beſteht aus 2 At. Schwefelantimon mit 1 At. Antimonoxidul und 4 At. Waſſer, wovon aber 3 als hygroskopiſch zu betrachten ſind, weil ſie

Theorie der Kermesbildung.

Beſtandtheile des Kermes.

ſich

sich bei Temperaturen, wo der Kermes noch keine wesentliche Zersetzung erlitten hat, schon verflüchtigen. Der Kermes kann angesehen werden als stibiothionsaures Antimonoxidulhydrat, und keineswegs als hydrothionsaures Antimon, und Crocus und vitrum antimonii als basische stibiothionsaure Antimonoxidulsalze. Der Kermes der Offizinen muß wohl von dem Niederschlage unterschieden werden, welchen Schwefelwasserstoff in einer Auflösung von Brechweinstein hervorbringt. Dieser enthält kein Antimonoxidul.

Art ihrer Verbindung.

Unterschied zwischen Kermes der Offizinen u. d. Niederschlage, welchen Schwefelwasserstoff in Antimonauflösungen hervorbringt.

Was nun den Goldschwefel insbesondere betrifft: so ist auch hier zu erinnern, daß man früher denselben als hydrothionsaures Schwefelantimon ansah, oder als schwefelhaltiges hydrothionsaures Antimonoxidul. Indessen sind auch hier Döbereiner's frühere Versuche (s. a. o. a. O.) ganz geeignet, diese Mischung aus einem andern Gesichtspunkte zu betrachten. Wird eine Auflösung von Antimonoxid in einer Säure mit einem hydrothionsauren Schwefelkali vermischt: so entsteht Goldschwefel. Dieser zerfällt in hohen Temperaturen in

Goldschwefel.

Frühere Ansichten darüber.

Döbereiner's Ansichten.

$$\left.\begin{array}{l} 8{,}5\ \text{Wasser} \\ 15{,}0\ \text{Schwefel} \\ 56{,}0\ \text{Schwefelantimon} \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 30\ \text{Schwefel} \\ 1\ \text{Hydrogen} \end{array}\right\} = 31\ \text{hydr. Säure}$$
$$= 7{,}5\ \text{Oxigen} \quad - 8{,}5\ \text{Wasser}$$
$$41\ \text{Antimon} \quad = 48{,}5\ \text{Antimonoxid.}$$

Folg-

Folglich iſt der Goldſchwefel anzuſehen als Antimon deutoſulphuridhydrat, oder als hydrothionigſaures Antimonoxid.

Vogel aber behauptet, daß die ältere Anſicht die richtige ſey und aus ſeinen Verſuchen ſich ergebe, daß der Goldſchwefel Hydrothionſäure und Antimonoxidul enthalte. (ſ. Schw. u. M. Jahrb. III. 291. Repert. XIII. 254).

Vogel vertheidigt die ältere Anſicht.

Buchner hingegen (a. o. a. O.) zeigt, daß die Hydrathypotheſe die richtige ſey, daß der Goldſchwefel nichts anders als Schwefelantimonhydrat mit Ueberſchuß von Schwefel ſey. Dieſer Schwefelüberſchuß iſt verſchieden nach den verſchiedenen Vorſchriften der Pharmakopöen und ſcheint zum Theil als Schwefelmilch innigſt mit dem Schwefelantimonhydrate vereinigt zu ſeyn. (ſ. oben Berzelius, worüber Buchner's Verſuche a. a. O. nachzuſehen).

Buchner's Gegenbemerkung von Vogel's Anſicht.

Vogel und Buchner fanden, daß der Goldſchwefel, ſo wie der Kermes durch kochendes Waſſer zerſetzt werden, es ſcheint ſich dabei Hydrothionſäure und ſchwefelichte Säure zu bilden.

Ueber beſonderes Verhalten des Goldſchwefels zum Waſſer.

Vogel bemerkt, daß Goldſchwefel auf glühenden Kohlen, oder vor dem Löthrohre mit Flamme verbrenne, welches beim Kermes nicht der Fall ſey, daß Sulph. aur. mit Aetzammoniumflüſſigkeit geſchüttelt ſich zum Theil darin auflöſe und dem A.

Unterſcheidungen zwiſchen Kermes und Goldſchwefel.

eine gelbe Farbe ertheile, wobei ein gelbliches Pulver aus Schwefel und Spießglanzoxidul zurückbleibe, daß Kermes Am. nicht gelb färbe und derselbe dadurch nicht in ein weißes, sondern in ein gelbes Pulver verwandelt werde. (Schw. u. Meineck. Jahrb. III. 291. Repertor. XIII. 254).

Schlippe erhält krystallisirtes Hydrothion Schwefel Antimon-Natron.

Schlippe in Berlin bemerkte, daß sich in der Auflösung des Goldschwefels in Aetznatronlauge pyramidale Krystalle bildeten, daß nach deren Absonderung die Lauge kein Spießglanz mehr enthalte, sondern nur Schwefelhydrat durch Behandlung mit Säure gebe. Diese Krystalle bestanden in 500 Gr. aus

Natron	95,806
Spießglanzschwefel . . .	254,000
Schwefel (als Schwefelwasserstoff entwichen) . .	49,227
Wasser	100,000
	499,072.

Diese Krystallen gaben durch Säuren einen pomeranzenfarbenen Niederschlag aus 60,4 Spießglanzoxid und 35,1 Schwefel zusammengesetzt. Verhältnisse, welche den Goldschwefel bezeichnen. Da nun der Goldschwefel nach den verschiedenen Arbeiten und Vorschriften sehr verschieden ausfallen muß, so geben diese Erfahrungen ein schönes Mittel, ein immer

Diese Krystalle geben eine schöne Anwendung für die stets gleiche Darstellung des Goldschwefels.

gleiches

gleiches Produkt zu erhalten. — 8 Unzen trocknes schwefelsaures Natron, 4 Unzen Schwefelspießglanz und 2 Unzen Kohle werden geglühet, die Masse gelöst mit 1 Unze Schwefel gekocht, zum Kristallisiren gebracht, wodurch 9 Unzen des Tripelsalzes entstehen, welche durch Säuren $4\frac{1}{2}$ Unze Goldschwefel geben. (Schw. u. M. Jahrb. III. 320. Repert. XIII. 260).

Buchner's Bemerkungen über die von Herrn Schlippe gefundenen Kristalle.

Buchner bemerkt (Repert. XIII. 262) daß die von Herrn Schlippe dargestellten Kristalle von Hydrothion-Schwefel-Antimon-Natron wahrscheinlich als eine Verbindung von $\dot{N}a + SbS^2 + HS + 4Aq$ anzusehen seyn und darnach bestehen müßten aus

1 Anth. Natron		39,10
1 — 2fach geschw. Antimon		93,76
1 — Schwefelwasserstoff		21,30
4 — Wasser		45,20
		199,36.

Arsenikgehalt in den Spießglanzpräparaten.

Arsenikgehalt in den Spieß. g anzerzen u. d. Spieß. g anzpräparaten nach Serullas.

In seiner wichtigen Abhandlung über die Legirungen des Kaliums und Antimons hat Herr Serullas gezeigt, daß alles natürlich vorkommende Antimonerz Spuren von Arsenik enthalte, und daß dieser Gehalt zum Theil mit in alle Antimonpräparate eingehe, bis auf den Brechweinstein, wenn er

durch Kriſtalliſation bereitet iſt, und die Spießglanzbutter. (Journ. de Pharmacie Septemb. 1821. p. 425 etc. Brandes Archiv II. 222 u. ſ. w.) Nur ein Spießglanzerz fand H. S., daß von Montluçon, welches keine Spur von Arſenik enthielt. (Annales de Chimie et de Physique XVIII. 217. Archiv II. 233). Auch Vogel, Buchner, Witting und ich ſelbſt haben uns von der Gegenwart von Spuren des Arſeniks in vielen Antimonpräparaten überzeugt. Der Rückſtand von der Kriſtalliſation des Brechweinſteins zeigt deutliche Spuren davon. In dem Spießglanzerze von Roſena in Mähren hat Vogel ebenfalls etwas Arſenik gefunden. (Schw. u. M. Jahrb. III. 313. Brandes Archiv II. 230).

Nach Vogel, Buchner, Witting, Brandes

Die Lippiſche Regierung hat deshalb die Bereitung des Tart. stibiati per inspissat. gänzlich verboten, und nur die Anwendung kriſtalliſirten Brechweinſteins geſtattet.

Die Lippiſche Regierung verbietet den Tart. emet. per inspissat. und geſtattet nur die Anwendung des kriſtalliſirten Brechweinſteins.

Antimonſalze.

Weinſteinſaures Kali-Antimon.

Verhalten des Brechweinſteins in der Hitze nach Serullas.

Serullas fand, daß wenn Brechweinſtein unter Luftabhaltung geglühet werde, ſich derſelbe in eine kohlehaltige Legirung von Kalium-Antimon ver-

verwandle, welche ſehr gut als Pyrophor dienen kann. (Journ. de Pharmacie 1821. 425 etc. Archiv II. 155). Brandes und Vogel beſtätigten dieſes.

Arſenik = As.

Entdeckung des Arſeniks in verſchiedenen Körpern.

Arſenikauffindung nach Serullas.

In ſeiner wichtigen Abhandlung über den Arſenik u. ſ. w. hat Serullas (Journ. de Phys. 1821. Oct. 154. Brandes Archiv II. 228. Schw. u. M. Jahrb. IV. 255) ein Verfahren angegeben, Arſenik bei Vergiftungen zu entdecken. Die verdächtige Subſtanz wird ausgekocht, und der Rückſtand der verdampften Flüſſigkeit mit der doppelten Menge Antimon und Weinſtein reduzirt. Es entſteht eine Metallegirung, welche durch Waſſer Arſenikwaſſerſtoffgas entwickelt, wenn Arſenik zugegen war, man erkennt dieſes, wenn man das erhaltene Gas mit Sauerſtoff verpufft, wo ſich das Arſenik an den Wänden der Röhre ablagert. Es iſt aber durchaus nothwendig, hierbei reinſtes gänzlich arſenikfreies (durch Reduction aus kriſtalliſirten Brechweinſtein gewonnenes) Antimon anzuwenden.

Nach Cooper.

Cooper, Präſident des Collegiums zu Columbia, führt zur Entdeckung des Arſeniks das chromſaure

ſaure Kali auf, deſſen Säure durch Abtretung von Oxigen an die arſenige Säure in grünes Oxid verwandelt wird. Eine ſehr verdünnte Auflöſung von weißen Arſenik, und auch arſenigtſaures Kali, ſo wie minima feſten in Waſſer verbreiteten weißen Arſeniks werden durch einige Tropfen einer Auflöſung von chromſauren Kali nach einer halben Stunde eine lebhafte grüne Farbe zeigen, aber durch Ammonium ſich nicht verändert. Eine Kupferauflöſung wird ebenfalls durch chromſaures Kali eine grüne Farbe zeigen, aber durch Ammoniak wird dieſe in blau verandert. Eine Sublimatlöſung wird durch das chromſaure Kali orangefarbig niedergeſchlagen. (Sillimanns Americ. Journ. Schw. und M. Jahrb. VI. 357. Annals of philosophy 1822. Jul. 77).

Nach Smithſon.

Smithſon ſchmilzt die arſenikhaltige Subſtanz mit Salpeter, arſenikſaures Kali bildend, deſſen Auflöſung mit ſalpeterſaurem Silber einen ziegelrothen Niederſchlag bildet. Iſt freies Kali bei der Auflöſung: ſo muß dieſes durch Eſſigſäure neutraliſirt, die Löſung wieder zur Trockne abgedampft und wieder in Waſſer gelöſt werden. Dieſe Probe iſt außerordentlich empfindlich. (Annals of Philosophy Aug. 1822. p. 127. Schw. u. M. Jahrb. VI. 357. Annales de Chimie et de Phys. XXI. 97).

Es

Es giebt nach Smithſon 1 Arſenikſäure 4,20; 1 weißes Arſenikoxid 4,97, und 1 metalliſches Arſenik 6,56 arſenikſaures Silber.

Herr Profeſſor Ficinus in Dresden hat in Brandes Archiv I. S. 176 eine Methode zur Entdeckung des Arſeniks mitgetheilt, welche in ihrer Anwendung die größeſte Zweckmäßigkeit darbietet. Diejenigen, welche ſich umſtändlich über die früher bekannten Verfahrungsarten unterrichten wollen, finden eine ſchöne Abhandlung darüber von Herrn Dulk im Berliner Jahrbuche auf 1822. Nach Ficinus.

Gegengift des Arſeniks.

Dr. Chisholm (Gilbert's Annalen St. 3, 1822. S. 233) ſagt, daß die Neger mit vielem Erfolg den friſchen Zuckerſaft gegen Arſenikvergiftung anwenden. Zucker, Gegengift des Arſeniks.

Aehnlichkeit der Reactionen zwiſchen der Löſung des Arſeniks und einer Zwiebelabkochung.

Die Zwiebelabkochung verhält ſich nach den Verſuchen von James Kerr und Pleiſchel gegen mehrere Reagentien dem Arſenik und Brechweinſtein analog. Dieſe Sache bewog Herrn Witting zu einer genauen Prüfung dieſes Gegenſtandes, welche derſelbe im Archive II. B. S. 150 mitgetheilt hat. Eine Sache, die insbeſondere bei gerichtlichen Unterſuchungen Aufmerkſamkeit verdient. Aehnlichkeit der Reactionen zwiſchen einer Arſenikauflöſung u. Zwiebelabkochung.

Zweite